

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/008162

04.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 5 9 8 9 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 5 9 8 9 6]

出 願 人
Applicant(s): 花王株式会社

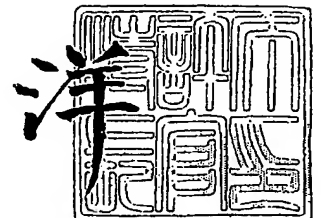
REC'D 22 JUL 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 9 0 3 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP03-0344

【提出日】 平成15年 6月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/42

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 田村 敦司

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0012367

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 剥離剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸アンモニウム、第四級アンモニウム硫酸塩及び硫酸アミン塩からなる群より選ばれる 1 種以上の硫酸塩と水とを含有する剥離剤組成物。

【請求項 2】 硫酸塩 0.2 ～ 40 重量% と水 60 ～ 99.8 重量% とを含有する請求項 1 記載の剥離剤組成物。

【請求項 3】 さらにキレート剤を含有する請求項 1 又は 2 記載の剥離剤組成物。

【請求項 4】 pH が 1 ～ 10 である請求項 1 ～ 3 いずれか記載の剥離剤組成物。

【請求項 5】 チタンを含有する配線材料を使用した半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄に用いる請求項 1 ～ 4 いずれか記載の剥離剤組成物。

【請求項 6】 配線材料がさらにアルミニウムを含有するものである請求項 5 記載の剥離剤組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 いずれか記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 6 いずれか記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンウェハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程において使用したレジストをアッシングにより除去した後に残存するデポ（金属材料由来の酸化生成物等）の剥離に用いられる剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いる半導体用基板及び半導体素子の剥離洗浄方法、並びに該剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体素子の製造において、スパッタリング等の方法で薄膜を形成し、リソグラフィにより薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する。これをエッチングレジストとして下層部の薄膜を選択的にエッチングで除去した後、アッシングにてレジストを除去する工程が取られる。この一連の工程が繰り返されて製品が製造される。

【0003】

従来のアルミニウム配線を用いた半導体素子の剥離剤として様々な剥離剤組成物が提案されており、フッ素含化合物を用いた剥離剤やヒドロキシルアミンに代表されるアミンを用いた剥離剤が主に使用されている。

【0004】

しかし、半導体素子の微細化にともない、アッシング後に生成されるデポの付着量が増大しており、特にビアホール形成時においてはビアホール底のチタン、窒化チタンをエッチングした際に、チタン由来のデポが付着する。これら、チタン由来のデポはその後のアッシング工程でさらに固着してしまい、非常に剥離洗浄が困難になるため、フッ素含化合物系剥離剤やアミン系剥離剤を用いても剥離を行っても十分な剥離性が得られない。

【0005】

このような問題に対し、過酸化水素と第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物からなる剥離剤（例えば、特許文献1参照）、過酸化水素と第四級アンモニウム塩からなるアルカリ条件下で使用される剥離剤（例えば、特許文献2参照）等が提案されているが、高温条件下での剥離洗浄が必要でありチタン由来のデポに対する剥離性は十分とは言えない。

【0006】**【特許文献1】**

特開 2002-202618号公報

【特許文献2】

特開 2003-5383号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アッシング後に発生するデポ、特にビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを効果的に除去でき、ホール底のチタン、窒化チタン、アルミニウム等の配線材料等に対して腐食を大幅に抑制できる剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いる半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法並びに該剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供することにある。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

即ち、本発明の要旨は、

- 〔1〕 硫酸アンモニウム、第四級アンモニウム硫酸塩及び硫酸アミン塩からなる群より選ばれる1種以上の硫酸塩と水とを含有する剥離剤組成物、
- 〔2〕 前記〔1〕記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、並びに
- 〔3〕 前記〔3〕記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法に関する。

【0009】**【発明の実施の形態】****1. 剥離剤組成物**

本発明の剥離剤組成物は、前記のように、硫酸アンモニウム、第四級アンモニウム硫酸塩及び硫酸アミン塩からなる群より選ばれる1種以上の硫酸塩と水とを含有する点に特徴があり、かかる剥離剤組成物を用いることにより、半導体素子形成時に発生するデポ、特にビアホールに発生するチタン由来のデポに対し、優れた剥離性が得られ、且つ配線金属等の材料に対する腐食を大幅に抑制できるという効果が発現される。

【0010】

本発明においては、硫酸アンモニウム、第四級アンモニウム硫酸塩及び硫酸アミン塩からなる群より選ばれる1種以上の硫酸塩を用いる事により、特にチタン

由来のデポに対する溶解性に優れるという効果が発現される。

【0011】

第四級アンモニウム硫酸塩を形成する第四級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。

【0012】

硫酸アミン塩のアミンとしては、一級、二級、三級アミンが挙げられ、塩基性を示すものが好ましい。具体的にはヒドロキシルアミンやジエチルヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン類、エチルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類、アニリン、ベンジルアミン等の芳香族アミン類等が挙げられる。

【0013】

これらの硫酸塩の中では、高い水溶性とチタン由来デポの優れた溶解性の観点から、硫酸アンモニウム、テトラメチルアンモニウム硫酸塩、硫酸メチルエタノールアミン塩が好ましく、硫酸アンモニウムがより好ましい。

【0014】

本発明の剥離剤組成物における前記硫酸塩の含有量は、水への均一溶解性、デポ溶解性、及びアルミニウム配線等の金属材料に対する防食性（腐食を抑制する特性）の観点から0.2～40重量%が好ましく、0.5～30重量%がより好ましく、0.5～10重量%がさらに好ましい。

【0015】

本発明の剥離剤組成物には、アルミニウム配線デポの剥離性を向上させるために、さらにキレート剤を添加することが好ましい。キレート剤としては、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等のホスホン酸系、エチレンジアミン四酢酸塩、ニトリロトリ酢酸塩等のアミノカルボキシレート系、ジヒドロキシエチルグリシン等のヒドロキシアミノカルボキシレート系等のキレート剤が

挙げられる。

【0016】

これらの中で、アルミニウム配線デポの剥離性向上の観点から、ホスホン酸系のキレート剤が好ましい。

【0017】

本発明の剥離剤組成物中におけるキレート剤の含有量としては、デポ剥離性と配線防食性両立の観点から、0.01～5 重量%が好ましく、0.01～3 重量%がより好ましく、0.01～2 重量%がさらに好ましい。

【0018】

本発明に用いられる水は、硫酸塩やキレート剤を均一に溶解させる溶媒として用いられ、特に限定されるものではなく、例えば、超純水、純水、イオン交換水、蒸留水等を用いることができる。

【0019】

本発明に用いられる水の含有量としては、均一溶解性の観点から60～99.8重量%が好ましく、70～99.5重量%がより好ましく、90～99.5重量%がさらに好ましい。特に、キレート剤を含有する場合には、60～99.7重量%が好ましく、70～99.4重量%がより好ましく、90～99.4重量%がさらに好ましい。

【0020】

さらに、本発明の剥離剤組成物には、配線金属材料等の防食性を向上させるために、各種防食剤を添加することが出来る。

【0021】

また、本発明の剥離剤組成物のpHは、デポ剥離性と配線金属材料の防食性を両立させる観点から、1～10が好ましく、1～7がより好ましく、1～6が更に好ましい。

【0022】

本発明の剥離剤組成物は半導体素子や半導体基板の製造工程中いずれの工程で使用しても良い。具体的には、半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像後、ドライエッチング後、ウェットエッチング後、アッシング後等の工程で 사용할 ことができる。特に、デポの剥離性の観点から、ドライアッシング後の剥離工程

に用いることが好ましい。

【0023】

前記剥離剤組成物中の各成分の濃度は、使用時における好ましい濃度であるが、該剥離剤組成物の高濃度品を製造して使用前に希釈することもできる。高濃度品としては、硫酸塩20～40重量%、水60～80重量%及びキレート剤0～5重量%が好ましい。

【0024】

本発明の剥離剤組成物は、前記硫酸塩、水、及びキレート剤等を公知の方法で混合して製造することができる。

【0025】

2. 半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法

本発明の半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法は、前記剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄することを特徴とする。

【0026】

かかる剥離洗浄手段は、特に限定されるものではなく、浸漬剥離洗浄、揺動剥離洗浄、枚葉剥離洗浄、スピナーのような回転を利用した剥離洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレーによる剥離洗浄、超音波を用いた剥離洗浄等が挙げられるが、とくに浸漬剥離洗浄と揺動剥離洗浄が好ましい。

【0027】

洗浄時の剥離剤組成物の温度は、デポ剥離性、デポの溶解性、金属配線材料の防食性、安全性、及び操業性の観点から20～70℃が好ましく、20～60℃がより好ましく、20～50℃がさらに好ましい。なお、前記剥離剤洗浄手段における他の洗浄条件については特に限定はない。

【0028】

3. 半導体基板又は半導体素子の製造方法

本発明の半導体基板又は半導体素子の製造方法は、前記剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有することを特徴とする。

該製造方法に用いられる半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法は前記方法と同じであることが好ましい。

【0029】

前記剥離剤組成物及び前記半導体基板又は半導体素子の洗浄方法を用いて得られる半導体基板及び半導体素子は、デポの残留がなく、金属配線材料に対して腐食が少ないものであり、LCD、メモリ、CPU等の電子部品の製造に好適に使用することができる。

【0030】

本発明は、アルミニウム、銅、タングステン、チタン等の金属を含む配線を有する半導体基板及び半導体素子の剥離洗浄に適する。チタン由来のデポに対する剥離性に優れる観点から、中でも、チタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子の剥離洗浄に適し、特にチタンとアルミニウムを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子の剥離洗浄に好適である。

【0031】

【実施例】

実施例1～17、比較例1～6

以下の条件でアルミニウム (Al) 配線デポ剥離性及びアルミニウム (Al) 配線防食性、ビアホールのチタン由来デポ剥離性評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0032】

1. 評価用ウェハ

以下の構造を有するアルミニウム配線 (配線幅: 0.5 ミクロン) 及びビアホール (ホール径: 0.25 ミクロン) を用いたパターン付きウェハを 1 cm 角に分割し、これを使用した。

(アルミニウム配線の構造)

TiN / Al-Si / TiN / Ti / SiO₂ / 下地

【0033】

2. 剥離剤組成物の調製

表1～3に示す組成 (数値は重量%) の剥離剤組成物を調製した。

【0034】

3. 剥離性評価

剥離方法：30mlの剥離剤組成物に40℃で20分間、評価用ウェハを浸漬し、剥離した。

すすぎ方法：30mlの超純水に25℃で1分間、評価用ウェハを浸漬し、これを2回繰り返してすすぎとした。

評価方法：すすぎを終えた評価用ウェハの乾燥後、FE-SEM（電子走査型顕微鏡）を用いて50000倍～100000倍の倍率下で以下のようにアルミニウム配線（Al配線）デポの剥離性の評価を行った。アルミニウム配線防食性，ビアホールのチタン由来デポ剥離性についても同様に以下のように評価を行った。

【0035】

（Al配線デポ剥離性）

- ◎：デポの残存が全く確認されない
- ：デポが一部残存している
- △：デポが大部分残存している
- ×：デポ除去できず

【0036】

（Al配線防食性）

- ◎：Al配線の腐食が全く確認されない
- ：絶縁材料の腐食が一部発生している
- △：絶縁材料の腐食が大部分発生している
- ×：絶縁材料の腐食が発生している

【0037】

（ビアホールのチタン由来デポ剥離性）

- ◎：デポの残存が全く確認されない
- ：デポが一部残存している
- △：デポが大部分残存している
- ×：デポ除去できず

【0038】

なお、合格品はAl配線デポ剥離性, Al 配線防食性及びビアホールのチタン由来デポ剥離性が◎～○であるものとする。

【0039】

【表1】

	実施例番号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫酸アンモニウム	0.5	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	20.0	40.0
水	99.5	99.0	95.0	90.0	80.0	70.0	60.0	80.0	60.0
希釈倍率*	1	1	1	1	1	1	1	5	8
pH (25°C)	5.7	5.5	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
Al配線デポ剥離性 (40°C×20分)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Al配線防食性 (40°C×20分)	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎
ピアホールのチタン由来デポ剥離性 (40°C×20分)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*: 記載数値倍数に水にて希釈して使用する。
 (例) 「1」は1倍希釈(原液)、「5」は5倍希釈を示す。

【0040】

【表2】

	実施例番号							
	10	11	12	13	14	15	16	17
硫酸アンモニウム			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	20.0
テトラメチルアンモニウム硫酸塩	5.0							
硫酸メチルエタノールアミン塩		5.0						
1-ヒドロキシエチレン-1,1-ビスホスホン酸			0.01	0.1	1.0	2.0	5.0	1.0
水	95.0	95.0	94.99	94.9	94.0	93.0	90.0	79.0
希釈倍率	1	1	1	1	1	1	1	5
pH (25°C)	5.5	5.5	4.0	3.0	2.2	1.9	1.6	2.8
Al配線デポ剥離性 (40°C×20分)	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Al配線防食性 (40°C×20分)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
ピアホールのチタン由来デポ剥離性 (40°C×20分)	○	○	○	○	○	○	○	○

【0041】

【表 3】

	比較例番号					
	1	2	3	4	5	6
硝酸アンモニウム	5.0					
リン酸アンモニウム		5.0				
酢酸アンモニウム			5.0			
テトラメチルアンモニウムヒドロキシド				16.0		
フッ化アンモニウム					0.5	
ヒドロキシルアミン						15.0
過酸化水素				6.0		
ジメチルスルホキシド					69.5	51.5
ピロカテコール						13.5
水	95.0	95.0	95.0	78.0	30.0	20.0
希釈倍率	1	1	1	1	1	1
pH (25℃)	4.9	4.2	7.1	13.0	9.6	11.6
Al配線デポ剥離性 (40℃×20分)	○	○	○	○	◎	○
Al配線防食性 (40℃×20分)	◎	◎	◎	△	○	○
ビアホールのチタン由来デポ剥離性 (40℃×20分)	×	×	×	△	×	△

【0042】

表1～3の結果より、本発明の剥離剤組成物（実施例1～17）は、アルミニウム配線デポやビアホールデポ（チタン由来のデポ）に対して、高い剥離性を有し、且つアルミニウム配線に対する防食性に優れたものであった。一方、硫酸アンモニウムを用いない組成（比較例1～3）や過酸化水素と第四級アンモニウム塩を含み、アルカリ条件下で使用する組成物（比較例4）あるいは現在、主に使用されているフッ素含化合物系剥離剤やアミン系剥離剤（比較例5、6）においては十分なチタン由来のデポ剥離性が得られなかった。

【0043】

【発明の効果】

本発明の剥離剤組成物は、半導体素子形成時に発生するアルミニウム配線デポやビアホール底のチタン由来のデポに対し、優れた剥離性を有し、且つ金属配線材料に対する防食性に優れる。従って、本発明の剥離剤組成物を用いることで、品質の優れたLCD、メモリ、CPU等の電子部品を製造することができるという効果が発現される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

アッシング後に発生するデポ、特にビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを効果的に除去でき、ホール底のチタン、窒化チタン、アルミニウム等の配線材料等に対して腐食を大幅に抑制できる剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いる半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄方法並びに該剥離剤組成物を用いて剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】

硫酸アンモニウム、第四級アンモニウム硫酸塩及び硫酸アミン塩からなる群より選ばれる 1 種以上の硫酸塩と水とを含有する剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する方法、並びに前記剥離剤組成物を用いて半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 5 9 8 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 1 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名 花王株式会社